

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/79631 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 10/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01801

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2000 (30.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 937.3 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): FORTU BAT BATTERIEN GMBH [DE/DE];
Wöschbacher Strasse 37, D-76327 Pfinztal (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMBITZER, Gün-
ther [DE/DE]; Durlacher Weg 9a, D-76327 Pfinztal (DE).
KREIDLER, Bernd [DE/DE]; Händelstrasse 3, D-76327
Pfinztal (DE). DÖGE, Volker [DE/DE]; Biesestrasse2, D-76229 Karlsruhe (DE). DÖRFLINGER, Ulrike
[DE/DE]; Schleichlingstrasse 6, D-76327 Pfinztal (DE).
SCHORB, Klaus [DE/DE]; Karlsruher Strasse 114,
D-76287 Rheinstetten (DE).(74) Anwälte: PFEIFER, Hans-Peter usw.; Beiertheimer
Allee 19, D-76137 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): DE, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELL

(54) Bezeichnung: WIEDERAUFLADBARE ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

(57) Abstract: The invention relates to a rechargeable electrochemical cell with a negative electrode that contains an active metal in the charged state that is selected from the group consisting of the alkali metals, alkaline earth metals and the metals of the second subgroup of the periodic system, a sulfur dioxide based electrolyte solution and a positive electrode that contains the active metal and that discharges ions into the electrolyte solution when the cell is recharged. The negative electrode undergoes a self-discharge reaction in which the sulfur dioxide of the electrolyte solution reacts with the active metal of the negative electrode, giving a hardly soluble compound. According to the invention, the electrochemical charge of the sulfur dioxide, calculated by one Faraday per mole of sulfur dioxide, in the cell is smaller than the electrochemically equivalent charge of the active metal that can be theoretically stored in the positive electrode.

(57) Zusammenfassung: Wiederaufladbare elektrochemische Zelle mit einer negativen Elektrode, die im geladenen Zustand ein aktives Metall enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems, einer auf Schwefeldioxid basierenden Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode, die das aktive Metall enthält und aus der beim Ladevorgang Ionen in die Elektrolytlösung austreten. An der negativen Elektrode findet eine Selbstentladereaktion statt, bei der das Schwefeldioxid der Elektrolytlösung mit dem aktiven Metall der negativen Elektrode zu einer schwer löslichen Verbindung reagiert. Gemäss der Erfindung ist die elektrochemische Ladungsmenge des Schwefeldioxids, berechnet mit einem Faraday pro Mol Schwefeldioxid, in der Zelle kleiner als die elektrochemisch äquivalente theoretisch in der positiven Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls.

WO 00/79631 A1

Wiederaufladbare elektrochemische Zelle

Die Erfindung betrifft eine wiederaufladbare elektrochemische Zelle mit einer negativen Elektrode, die im geladenen Zustand ein aktives Metall enthält, einem auf Schwefeldioxid basierenden Elektrolyt und einer positiven Elektrode, die das aktive Metall speichert. Beim Laden der Zelle treten Ionen des aktiven Metalls aus der Elektrode in die Elektrolytlösung aus und werden auf der negativen Elektrode abgeschieden. Beim Entladen löst sich das auf der negativen Elektrode abgeschiedene aktive Metall auf. Eine entsprechende Menge an Metallionen wird in der positiven Elektrode gespeichert.

Als "auf SO_2 basierende Elektrolyten (SO_2 -based electrolytes)" werden Elektrolytlösungen bezeichnet, die SO_2 nicht nur als Zusatz in geringer Konzentration enthalten, sondern bei denen die Beweglichkeit der Ionen des Leitsalzes, die in dem Elektrolyt den Ladungstransport bewirken, zumindest teilweise durch das SO_2 gewährleistet wird. Das SO_2 stellt also ein Lösungsmittel für das Leitsalz dar.

Besondere Bedeutung haben Zellen, bei denen das aktive Metall der negativen Elektrode ein Alkalimetall, insbesondere Lithium oder Natrium ist. In diesem Fall ist das Leitsalz vorzugsweise ein Tetrachloroaluminat des Alkalimetalls, beispielsweise LiAlCl_4 . Im Rahmen der Erfindung bevorzugte aktive Metalle sind neben Lithium und Natrium auch Kalzium und Zink.

Wiederaufladbare elektrochemische Zellen mit auf SO_2 basierendem Elektrolyt haben wesentliche Vorteile, die sie für viele Anwendungszwecke, bei denen wiederaufladbare elektrische Energiequellen benötigt werden, vorteilhaft erscheinen lassen. In "the Handbook of Batteries" von David Linden, zweite Auflage, 1994, Mc Graw Hill wird auf Seite 36.25 beispielsweise festgestellt, daß Zellen mit auf SO_2 basierenden anorganischen Elektrolyten attraktiv sind, weil sie wegen der hohen Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten mit hohen Lade- und Entladeströmen betrieben werden können. Als weitere Vorteile werden eine hohe Energiedichte, eine niedrige Selbstentladungsrate, die Möglichkeit einer beschränkten Überladung und Tiefentladung sowie eine hohe Zellspannung angegeben. Trotz dieser Vorteile werden sie in der genannten Literaturstelle als für den allgemeinen Gebrauch weitgehend ungeeignet angesehen, unter anderem wegen potentieller Sicherheitsrisiken.

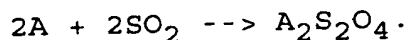
Es lassen sich unterschiedliche Typen der genannten Zellen unterscheiden, wobei sich die Unterschiede vor allem auf die positive Elektrode beziehen.

Bei einer ersten Gruppe wird Kohlenstoff in Form eines Graphit-Materials für die positive Elektrode verwendet. Dabei ist der Entlade- und Ladevorgang mit einer Redox-Komplexbildung des Elektrolytsalzes (z.B. LiAlCl_4) mit dem Kohlenstoff verbunden.

Bei einer zweiten Gruppe basiert die positive Elektrode auf einem Metallhalogenid, wie beispielsweise CuCl_2 , wobei eine einfache Elektrodenreaktion zwischen dem aktiven Metall und der Elektrode stattfindet (vgl. Handbook of Batteries, auf der angegebenen Seite).

Bei einer dritten Gruppe von Zellen, auf die sich die Erfindung in besonderem Maße richtet, besteht die positive Elektrode aus einem Metalloxid, insbesondere in Form einer Interkalationsverbindung. Eine solche Zelle mit Lithium als aktivem Metall und einer positiven Interkalationselektrode auf Basis von LiCoO_2 ist Gegenstand des US-Patentes 5,213,914. Verfahren zur Herstellung geeigneter Interkalationselektroden sind in den europäischen Patenten 0357952 B1 und 0673552 B1 beschrieben. Der Inhalt dieser Zitate wird durch Bezugnahme zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht.

Ein Problem, das den unterschiedlichen Typen der Zellen mit auf SO_2 basierendem Elektrolyt gemeinsam ist, besteht darin, daß beim Lagern der Zelle an der negativen Elektrode eine Selbstentladereaktion stattfindet, bei der das Schwefeldioxid der Elektrolytlösung mit dem aktiven Metall der negativen Elektrode zu einer schwer löslichen Verbindung reagiert. Im Falle eines einwertigen aktiven Metalls A bildet sich beispielsweise ein Dithionit des Metalls gemäß der Reaktionsgleichung:



Das schwer lösliche Produkt dieser Selbstentladereaktion lagert sich als Deckschicht auf der negativen Elektrode ab.

Durch diese Selbstentladereaktion wird SO_2 verbraucht, welches somit nicht mehr als Lösungsmittel für das Leitsalz zur Verfügung steht. Andererseits ist es für die Funktion der Zelle jedoch unabdingbar, daß sie stets eine ausreichende Menge an SO_2 enthält. Würde der SO_2 -Gehalt unter einen Wert sinken, der für die Beweglichkeit der Leitsalz-Ionen in dem Elektrolyt ausreicht, so würde dies zu einer nicht tolerierbaren Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit führen. Dementsprechend enthalten übliche elektrochemische Zellen, deren Elektrolyt auf Schwefeldioxid basiert, eine große Menge an SO_2 .

Um eine verbesserte wiederaufladbare elektrochemische Zelle zur Verfügung zu stellen, wird bei einer Zelle mit einer negativen Elektrode, die im geladenen Zustand ein aktives Metall enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems, einer auf Schwefeldioxid basierenden Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode, die das aktive Metall enthält und aus der beim Ladevorgang Ionen in die Elektrolytlösung austreten, wobei an der negativen Elektrode eine Selbstentladereaktion stattfindet, bei der das Schwefeldioxid der Elektrolytlösung mit dem aktiven Metall der negativen Elektrode zu einer schwer löslichen Verbindung reagiert, vorgeschlagen, daß die elektrochemische Ladungsmenge des Schwefeldioxids, berechnet mit einem Faraday pro Mol Schwefeldioxid, in der Zelle kleiner als die elektrochemisch theoretisch in der positiven Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls ist.

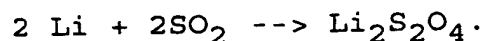
Die Kapazität einer Zelle der hier in Rede stehenden Art wird durch die in der positiven Elektrode speicherbare Menge des aktiven Metalls bestimmt. Das aktive Metall ist

im entladenen Zustand der Zelle in maximaler Konzentration in der positiven Elektrode enthalten und tritt beim Ladevorgang in die Elektrolytlösung aus. Eine entsprechende Menge des aktiven Metalls lagert sich auf der negativen Elektrode ab bzw. in diese ein.

Beispielsweise bei den oben erwähnten Zellen mit einer positiven Elektrode aus einem Metallhalogenid ist der Speichervorgang eine chemische Reaktion. Im Falle einer Metalloxid-Interkalationsverbindung wird das aktive Metall in der positiven Elektrode dadurch gespeichert, daß dessen Ionen in das Wirtsgitter des Metalloxids eingelagert bzw. aus diesem ausgelagert werden.

Als theoretisch in der positiven Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls wird in jedem dieser Fälle die elektrische Ladungsmenge bezeichnet, die der maximalen Menge des aktiven Metalls entspricht, die die positive Elektrode auf Basis stöchiometrischer Überlegungen rechnerisch enthalten kann. Dieser Wert der speicherbaren Ladungsmenge ist stets höher als die praktisch erreichbare maximale Kapazität der Zelle, weil aus praktischen Gründen bei keinem bisher bekannten Typ der positiven Elektrode die theoretisch speicherbare Menge vollständig in die Elektrode eingelagert und beim Laden dieser entnommen werden kann.

Die Bildung des schwerlöslichen Selbstentladeproduktes auf der negativen Elektrode verbraucht aktives Metall. Für den bevorzugten Fall, daß das aktive Metall Lithium ist, lautet die Selbstentladereaktion beispielsweise



Oft werden die Zellen über lange Zeit (mehrere Monate oder sogar Jahre) gelagert. Dabei schreitet die Selbstentladereaktion ständig fort, wobei das aktive Metall aus der negativen Elektrode mit dem Schwefeldioxid zu dem schwerlöslichen Produkt (im Beispielsfall Lithiumdithionit) reagiert. Die dabei verbrauchte Menge an SO_2 ist äquimolar zu der an der negativen Elektrode umgesetzten Menge des aktiven Metalls. Bei voller Ladung der Zelle entspricht die maximale Menge des aktiven Metalls auf der negativen Elektrode der in der positiven Elektrode speicherbaren Ladungsmenge. Wenn die molare Menge des Schwefeldioxids in der Zelle gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung kleiner als die elektrochemisch äquivalente theoretisch in der positiven Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls ist, bedeutet dies, daß im Zuge der Selbstentladereaktion nach und nach das gesamte SO_2 des Elektrolyten verbraucht würde. Dies würde dazu führen, daß der Elektrolyt fest und somit unbrauchbar würde. Eine dauerhafte Zerstörung der Zelle wäre die Folge. Um dieses Risiko zu vermeiden, wurden bisher in Zellen der hier in Rede stehenden Art stets Mengen an Schwefeldioxid eingesetzt, die größer als die elektrochemisch äquivalente theoretisch in der positiven Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls waren.

Im Rahmen der Erfindung wurde überraschenderweise festgestellt, daß entgegen diesen für den Fachmann geläufigen Überlegungen mit einer verminderten Menge an Schwefeldioxid gearbeitet werden kann. Diese Tatsache wird nachfolgend als " SO_2 -Paradoxon" bezeichnet. Da das Schwefeldioxid einen großen Anteil am Gesamtgewicht der Zelle hat, läßt sich durch den verminderten SO_2 -Gehalt eine bedeutende Erhöhung der spezifischen Kapazität (Kapazität pro Gewichtseinheit) der Zelle erreichen.

Bevorzugt beträgt die elektrochemische Ladungsmenge des Schwefeldioxids weniger als 80 % der elektrochemisch theoretisch in der positiven Elektrode speicherbaren Ladungsmenge des aktiven Metalls, wobei Werte von weniger als 60 % besonders bevorzugt sind. Je niedriger der SO_2 -Gehalt ist, desto leichter ist die Zelle bei gegebener Kapazität. Sogar mit einer Ladungsmenge, die weniger als 40 % und besonders bevorzugt weniger als 20 % der theoretisch speicherbaren Ladungsmenge entspricht, können erfindungsgemäße Zellen hergestellt werden.

Das SO_2 -Paradoxon läßt sich nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Erfinder dadurch erklären, daß an der positiven Elektrode durch eine weitere Selbstentladereaktion ein Reaktionsprodukt (beispielsweise SO_2Cl_2) entsteht, das zu der negativen Elektrode diffundiert und mit dem dort gebildeten schwerlöslichen Selbstentladeprodukt (beispielsweise $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$) unter Bildung von SO_2 weiterreagiert. Diese Reaktion, bei der durch eine Selbstentladereaktion an der positiven Elektrode die schwerlöslichen Produkte der an der negativen Elektrode stattfindenden Selbstentladereaktion unter Bildung von SO_2 wieder aufgelöst werden, wird nachfolgend als "(SO_2 -bildende) Auflösungsreaktion" bezeichnet.

Überraschenderweise findet diese Reaktion unter Berücksichtigung der geringen Lösungsgeschwindigkeit des typischerweise sehr schwer löslichen die Deckschicht der negativen Elektrode bildenden Selbstentladeproduktes so rasch statt, daß die SO_2 -bildende Auflösungsreaktion der Bildung der Selbstentladeprodukte auf der negativen Elektrode ("Bildungsreaktion") die Waage hält. Mit anderen Worten löst sich die schwerlösliche Deckschicht auf der negativen Elektrode infolge der an der positiven Elektrode stattfindenden Selbstentladereaktion ebenso schnell

auf, wie sie durch die Selbstentladereaktion an der negativen Elektrode gebildet wird.

Um diesen Effekt zu fördern, sollten geeignete konstruktive Bedingungen gewählt werden. Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn die Diffusionsstrecke zwischen der negativen Elektrode und der positiven Elektrode möglichst klein ist. Der damit verbundene große Konzentrationsgradient erhöht die Umsetzungsrate.

Daneben ist es vorteilhaft, wenn die nachfolgend erläuterten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung einzeln oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Um die Auflösungsreaktion zu fördern, sollte die positive Elektrode elektronenleitende Eigenschaften haben, also ein elektronenleitendes Material enthalten. Damit ist jedes Material gemeint, dessen elektrische Leitung nicht auf der Bewegung von Ionen basiert, also insbesondere metallische Leiter und Halbleiter.

Wie bereits erwähnt ist die Erfindung von besonderer Bedeutung für Zellen, bei denen die positive Elektrode ein Metalloxid, insbesondere eine Verbindung, die ein Übergangsmetall M der Ordnungszahl 22 bis 28 und Sauerstoff enthält. Besonders bevorzugt ist eine Interkalationsverbindung aus einem Alkalimetall (als aktives Metall A der Zelle), einem Übergangsmetall M und Sauerstoff. Das Alkalimetall ist bevorzugt Lithium. Unter den genannten Metallen M sind Kobalt, Nickel und Eisen besonders bevorzugt. Praktische Bedeutung haben insbesondere auch binäre und ternäre metalloxidische Interkalationsverbindungen, die zwei oder drei unterschiedliche Übergangsmetalle in der Gitterstruktur enthalten, wie beispielsweise Lithium-Nickel-Kobalt-Oxid (vgl. US-Patent 4,567,031). Soweit

hier von "einem" Übergangsmetall als Bestandteil der Interkalationsverbindung gesprochen wird, bedeutet dies selbstverständlich nicht, daß die Verbindung nur ein einziges Übergangsmetall enthält.

Für den besonders bevorzugten Anwendungsfall wurde die Auflösungsreaktion näher untersucht. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Erfinder läßt sich für die (aus mehreren Teilreaktionen bestehende) SO_2 -bildende Auflösungsreaktion bei Verwendung einer positiven Elektrode, die CoO_2 enthält, folgende Summenformel angeben:



Die erfindungsgemäße wiederaufladbare Zelle zeichnet sich neben der bereits erwähnten hohen spezifischen Kapazität auch durch ein hohes Maß an Betriebssicherheit aus. Dies bezieht sich insbesondere auf die einleitend angesprochenen Risiken, die damit zusammenhängen, daß im Falle eines Temperaturanstiegs im Zellinnenraum in verstärktem Umfang exotherme Reaktionen stattfinden, die ihrerseits zu einem weiteren Anstieg der Temperatur führen. Dieser selbstverstärkende Effekt wird in der Fachwelt als "thermal runaway" bezeichnet.

In der Praxis können solche Sicherheitsprobleme nicht nur bei mechanischer Beschädigung der Batterie, sondern unter Umständen auch im Normalbetrieb auftreten. Ein besonderes Problem stellt diesbezüglich die Bildung von Dendriten beim Laden an der Elektrode dar, die den Separator der Batterie durchstoßen und einen Kurzschluß zur benachbarten Gegenelektrode bewirken können. Interne Kurzschlüsse können auch durch im Laufe der Lebensdauer der Zellen gebildete elektrochemisch inaktive Bestandteile verursacht werden, die Ablagerungen (beispielsweise sogenanntes

"totes Lithium") auf der negativen Elektrode bilden. Obwohl diese Ablagerungen elektrochemisch inaktiv sind, sind sie chemisch hoch reaktiv und fördern beim Laden den Durchbruch des Separators und damit einen Kurzschluß in der Zelle.

Obwohl Batteriehersteller bereits seit längerem versuchen, durch elektronische, mechanische oder chemische Mechanismen den Lade- bzw. Entladestromkreis so zu kontrollieren, daß der Stromfluß unterhalb einer kritischen Temperatur unterbrochen wird, ist der Sicherheitsstandard bei den vorbekannten Zellen nicht befriedigend.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß der verminderte SO_2 -Gehalt zu einer wesentlichen Verbesserung der Betriebssicherheit führt. Dies läßt sich damit erklären, daß bei erhöhten Temperaturen aus dem SO_2 Gase gebildet werden, die zu einem Druckanstieg in der Zelle führen und dieses Sicherheitsrisiko durch den erfindungsgemäß reduzierten SO_2 -Gehalt wesentlich vermindert wird.

Eine weitere Verbesserung der Betriebssicherheit läßt sich kostengünstig dadurch erreichen, daß mindestens im Bereich der negativen Elektrode zusätzlich zu dem Leitsalz des Elektrolyten ein weiteres Salz in der Zelle enthalten ist. Das weitere Salz kann im gelösten Zustand vorliegen, bevorzugt handelt es sich jedoch um ein in dem Elektrolyt schwer lösliches Salz in einer Konzentration oberhalb seiner Löslichkeit, das im festen Zustand im Bereich der negativen Elektrode angeordnet ist. Es wird zweckmäßigerweise in die Zelle eingebracht, bevor diese mit der Elektrolytflüssigkeit, die das Leitsalz enthält, gefüllt wird.

Um seine positive Wirkung zu entfalten, muß das vorzugsweise feste weitere Salz in dem Sinne "im Bereich" der negativen Elektrode angeordnet sein, daß es auf die in sicherheitskritischen Situationen in der unmittelbaren Umgebung der Elektrodenoberfläche ablaufenden exothermen Reaktionen einwirkt. Bevorzugt ist das Salz ein Alkalihalogenid, insbesondere LiF, NaCl oder LiCl. Ein unmittelbarer Kontakt zwischen der Elektrode und dem Salz ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch ist es in der Regel bevorzugt, wenn zumindest bei einem Teil des Lade- und Entladezyklus der Zelle ein Kontakt zu der negativen Elektrode, speziell zu einer an der Elektrode gebildeten aktiven Masse, besteht.

Vorzugsweise hat das weitere Salz eine poröse Struktur. Es kann insbesondere als körnige Schüttung oder als Verbund von Salzpartikeln, die miteinander (beispielsweise durch Zusammensintern) verbunden sind, ausgebildet sein. Unter Umständen kann die poröse Struktur des Salzes auch dadurch gebildet sein, daß ein poröser Tragkörper derartig mit Salz beschichtet ist, daß seine Poren nicht vollständig geschlossen sind. Der Tragkörper sollte aus einem chemisch inerten formstabilen Material, beispielsweise Glas oder Oxidkeramik bestehen.

Die poröse Struktur sollte (insbesondere hinsichtlich der Porengröße) so ausgebildet und angeordnet sein, daß die beim Laden der Zelle an der negativen Elektrode zunehmende aktive Masse in die Poren der porösen Salzstruktur eindringt. Dadurch wird erreicht, daß das Salz in großflächigem Kontakt zu denjenigen Substanzen steht, die zu sicherheitskritischen Zuständen führen können bzw. die im Falle eines "thermal runaway" Wärme abgeben.

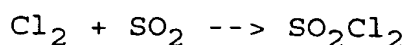
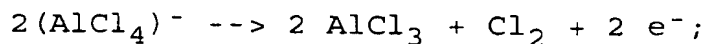
Nähere Einzelheiten über die Wirksamkeit eines Salzzusatzes im Bereich der Elektroden nichtwässriger elektrochemischer Zellen sind der internationalen Patentanmeldung PCT/DE 00/00177 zu entnehmen. Auf die dort gegebenen Erläuterungen wird sowohl hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen als auch hinsichtlich der erzielten Wirkung in vollem Umfang Bezug genommen. Wie darin näher erläutert wird, basiert die Wirkung des Salzzusatzes einerseits auf physikochemischen Effekten (Verlangsamung des Zutritts von Reaktionsbestandteilen und der Ausbreitung einer lokalen Erhitzung; Wärmeabfuhr durch die zum Schmelzen eines festen Salzes erforderliche Schmelzwärme) und andererseits auf chemischen Reaktionen.

Das weitere Salz ist vorzugsweise ein Halogenid, wobei Alkalihalogenide besonders bevorzugt sind. Insbesondere haben sich LiF, NaCl und LiCl bewährt.

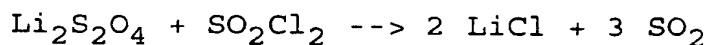
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß der Zusatz eines weiteren Salzes zusätzlich zu dem Leitsalz nicht nur die erläuterten Vorteile hinsichtlich der Sicherheit hat, sondern darüber hinaus zu einer wesentlichen Verbesserung der Funktion erfindungsgemäßer elektrochemischer Zellen führt.

Dies läßt sich am Beispiel der Zelle $\text{Li}|\text{LiAlCl}_4|\text{LiCoO}_2$ nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Erfinder wie folgt erklären:

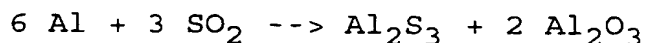
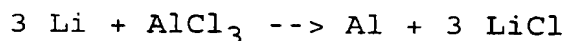
- a) In dem Elektrolyt findet an der positiven Elektrode (sowohl bei der Selbstentladung als auch beim Überladen der Zelle) folgende Reaktionsfolge statt, bei der aus den Tetrachloroaluminat-Ionen Sulfurylchlorid gebildet wird:



- b) Das gebildete Sulfurylchlorid reagiert mit der Deckschicht auf der negativen Elektrode gemäß:

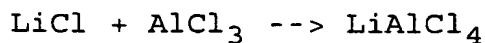
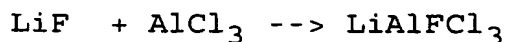


- c) Neben dieser für die Funktion der Zelle vorteilhaften Reaktionsfolge finden folgende weitere Reaktionen statt:



Da diese Reaktionsfolge irreversibel ist und SO_2 verbraucht, beeinträchtigt sie die Funktion der Zelle.

- d) Die Gegenwart des zusätzlichen Salzes im Bereich der negativen Elektrode führt dazu, daß das gemäß a) gebildete an der Reaktionsfolge c) beteiligte AlCl_3 deaktiviert wird. Gemäß dem derzeitigen Kenntnisstand dürfte dies auf Reaktionen des folgenden Typs zurückzuführen sein:



Diese beispielhaften Erläuterungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß der Zusatz eines weiteren Salzes Korrosivstoffe bindet und damit deaktiviert, die ohne den Salzzusatz Reaktionen verursachen, bei denen SO_2 irreversibel verbraucht wird. Mit anderen Worten verhindert der Salzzusatz Reaktionen, die mit der "SO₂-bildenden Auflösungsreaktion" konkurrieren und SO_2 irreversibel verbrauchen würden.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß das bei der Reaktion a) gebildete AlCl_3 die Funktion der Zelle auch dadurch beeinträchtigt, daß Moleküle des $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ aus der Deckschicht der negativen Elektrode herausgelöst werden. Mit anderen Worten schleppt das AlCl_3 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ aus der Deckschicht weg. Dadurch wird das darunterliegende (durch der Deckschicht passivierte) Alkalimetall reaktionsfähig, und es wird - unter Verbrauch von SO_2 - neues $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gebildet. Auch dieser störende Effekt des AlCl_3 wird durch den Zusatz eines weiteren Salzes stark reduziert und dadurch die Funktion der Zelle wesentlich verbessert.

Alternativ oder zusätzlich zu dem weiteren Salz enthält die erfindungsgemäße Zelle gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung eine ein Halogen enthaltende Verbindung, insbesondere Aluminiumfluorid (AlF_3) oder Borfluorid (BF_3). Auch für diesen bevorzugten Zusatzstoff gelten die vorherigen Erläuterungen hinsichtlich der Lokalisierung (mindestens im Bereich der negativen Elektrode), des Aggregatzustandes (bevorzugt fest) und hinsichtlich der körnigen Struktur. Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand der Erfinder ist die positive Wirkung solcher Zusätze darauf zurückzuführen, daß das in solchen Verbindungen gebundene Halogen eine ähnlich Wirksamkeit wie die Halogenidionen eines entsprechenden Salzes hat.

Die negative Elektrode weist bevorzugt ein metallisches Substrat auf, beispielsweise aus einem Streckmetall (precision-expanded foil) aus Nickel oder Kobalt. Besonders bevorzugt besteht das metallische Substrat aus einem Metallschaum (metal foam), d.h. einem hochporösen, schaumförmigen metallischen Material. Kommerzielle Produkte, die sich hierfür bewährt haben, haben eine Porosität von ca. 90 % bis 95 %. Auf diesem schaumförmigen Substrat kann unmittelbar eine Separatorschicht aufgebracht

werden, wobei dies gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dadurch geschieht, daß man (beispielsweise in Form einer pastösen Masse) ein keramisches Oxidmaterial (insbesondere Aluminiumoxid) als dünne Schicht aufträgt und dann unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum glüht.

Es können auch andere bekannte Typen negativer Elektroden eingesetzt werden, insbesondere eine Legierung des aktiven Metalls, in die das aktive Metall beim Ladevorgang aufgenommen wird. Weitere bekannte Möglichkeiten bestehen darin, daß die negative Elektrode ein Wirtsgitter, beispielsweise auf Basis von Kohlenstoff, aufweist, in das das aktive Metall beim Laden und Entladen der Zelle eingelagert bzw. ausgelagert wird.

Beispiel 1

Es wurde eine elektrochemische Zelle mit folgenden Merkmalen hergestellt:

- Positive Elektrode: Interkalationselektrode aus 4 g LiCoO_2 . Die theoretisch in dieser Elektrode speicherbare Ladungsmenge beträgt etwa 1,1 Ah.
- Negative Elektrode: Tragplatte aus Nickelschaum (Hersteller RETEC, USA), auf die zur Herstellung eines Separators Aluminiumoxid (in wäßriger Paste) aufgebracht und unter Inertgas bei 1.050 °C geglüht wurde.
- Elektrolyt: 3,3 g LiAlCl_4 in 2,4 g SO_2 . Berechnet mit 1 Faraday pro Mol entspricht die Menge des SO_2 einer Ladungsmenge von 1 Ah.

Die Zelle wurde bis 4,3 V mit 0,6 Ah aufgeladen. Dies entspricht 60 % der theoretischen Kapazität. Danach wurde sie acht Monate gelagert. Während der Lagerung wurde mehrfach die Leitfähigkeit des Elektrolyten mittels

elektrochemischer Impedanzspektroskopie kontrolliert. Nach der Lagerung wurde die Restkapazität und die generelle Funktionsfähigkeit der Zelle geprüft.

Obwohl nach acht Monaten nur noch 20 % der ursprünglichen Ladekapazität zur Verfügung standen, das aktive Metall also durch Selbstentladungsreaktion zu 80 % verbraucht war, hatte die elektrolytische Leitfähigkeit nach der Lagerung nur wenig (um ca 20%) abgenommen. Nach erneutem Ladevorgang bis 4,3 V war keine wesentliche Verringerung der Zellkapazität festzustellen.

Beispiel 2

Eine zweite Zelle wurde ähnlich der Zelle gemäß Beispiel 1 aufgebaut mit folgenden Änderungen:

- Die positive Elektrode bestand aus 6,7 g LiNiO_2 . Die theoretisch in dieser Elektrode speicherbare Ladungsmenge beträgt etwa 1,84 Ah.
- Der Elektrolyt bestand aus 3 g LiAlCl_4 und 2 g SO_2 . Berechnet mit 1 Faraday pro Mol entspricht die Menge des SO_2 einer Ladungsmenge von 0,84 Ah.

Die Zelle wurde mehrfach zyklisch zwischen 3,0 und 4,3 V geladen und entladen, wobei sie jeweils auf 1,0 Ah (entsprechend 55 % der theoretischen Kapazität) aufgeladen wurde. Nach zwanzig Zyklen wurde sie sechs Monate bei 20 °C gelagert. Die Kontrolle der Leitfähigkeit ergab wiederum keine wesentlichen Änderungen während der Lagerungszeit. Nach sechs Monaten betrug die Restkapazität 0,3 Ah. Bei einem nachfolgenden Lade- und Entladezyklus wurde keine wesentliche Verschlechterung der Nennkapazität und des Innenwiderstandes der Zelle festgestellt. Auch mit dem sehr geringen SO_2 -Gehalt dieses Beispiels

resultiert eine unverändert gute Funktion der Zelle, wobei gleichzeitig die mit dem verminderten SO_2 -Gehalt verbundenen Vorteile erreicht werden.

Beispiel 3

Eine weitere Zelle wurde gemäß Beispiel 1 aufgebaut mit folgenden Änderungen:

- Negative Elektrode: Tragplatte aus Nickel-Streckmetall.
- Salzzusatz: LiF-Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 220 μm wurde unter Verwendung von organischem Bindemittel auf das Nickel-Streckmetall der negativen Elektrode aufpastiert.

Die Zelle wurde wie bei Beispiel 1 geladen und acht Monate gelagert. Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösung blieb während der Lagerzeit konstant.

Nach acht Monaten ließen sich noch 40% der ursprünglichen Kapazität der Zelle entnehmen. Nach erneutem Laden und Überladen bei 4,3 V war keine Verringerung der Zellkapazität festzustellen. Während bei der Zelle gemäß Beispiel 1 bei einer größeren Anzahl von Lade- und Entladezyklen eine schleichende, wenn auch geringe, Erhöhung des Elektrolytwiderstandes festgestellt wurde, blieb der Elektrolytwiderstand bei der Zelle dieses Beispiels auch nach 100 Zyklen konstant.

Der Vergleich mit Beispiel 1 zeigt eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der irreversiblen Änderung der Elektrolyt-Leitfähigkeit. Diese Wirkung des Salzzusatzes wird noch wesentlich deutlicher bei erhöhter Temperatur. Eine

Wiederholung der Beispiele 1 und 3 mit auf 50°C erhöhter Lagerungstemperatur führt zu dem Ergebnis, daß bei einer Zelle entsprechend Beispiel 1 (ohne Salzzusatz) nach einer Lagerung für acht Monate und nachfolgendem Aufladen die Elektrolyt-Leitfähigkeit um 35 % abgenommen hatte, während bei einer Zelle gemäß Beispiel 3 unter sonst gleichen Bedingungen die Elektrolyt-Leitfähigkeit nach der Lagerung unverändert war.

Beispiel 4

Es wurde eine elektrochemische Zelle mit folgenden Merkmalen hergestellt:

- Positive Elektrode: 7 g LiCoO_2 (Merck SC10) wurde in eine Nickelschaummatrix (Firma RETEC, Typ 2625-200T) mit 200 mg Keramikbinder (COTRONICS, Typ 792) gepreßt und bei 480°C getempert. Theoretisch in der Zelle speicherbare Ladungsmenge: 1,9 Ah.
- Negative Elektrode: Nickel-Streckmetall (Firma Delker).
- Elektrolyt: 3,3 g LiAlCl_4 gelöst in 2,4 g SO_2 . Berechnet mit 1 Faraday pro Mol entspricht die Menge des SO_2 einer Ladungsmenge von 1 Ah.
- Salzzusatz: Schüttung aus 1,5 g LiF-Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 220 μm zwischen negativer Elektrode und Separator.

Die Zelle wurde mehrmals zwischen 3,5 und 4,4 V galvanostatisch zyklisiert und anschließend bis 4,3 V mit 1 Ah aufgeladen. Anschließend wurde sie 80 Tage bei Raumtemperatur gelagert. Beim anschließenden Entladen standen noch 0,6 Ah an Entladekapazität zur Verfügung.

Die Zelle ließ sich in Folgezyklen mit den im ersten Zyklus beobachteten Lade-Entladekapazitäten (bei gleichen Lade/Entladeströmen) zyklisieren und blieb über 200 Zyklen voll funktionsfähig.

Ansprüche

1. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle mit
einer negativen Elektrode, die im geladenen Zustand ein aktives Metall enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkalimetallen, den Erdalkalimetallen und den Metallen der zweiten Nebengruppe des Periodensystems,
einer auf Schwefeldioxid basierenden Elektrolytlösung und
einer positiven Elektrode, die das aktive Metall enthält und aus der beim Ladevorgang Ionen in die Elektrolytlösung austreten,
wobei an der negativen Elektrode eine Selbstentladereaktion stattfindet, bei der das Schwefeldioxid der Elektrolytlösung mit dem aktiven Metall der negativen Elektrode zu einer schwer löslichen Verbindung reagiert,
dadurch gekennzeichnet, daß
die elektrochemische Ladungsmenge des in der Zelle enthaltenen Schwefeldioxids, berechnet mit einem Faraday pro Mol Schwefeldioxid, kleiner als die elektrochemisch theoretisch in der positiven Elektrode speicherbare Ladungsmenge des aktiven Metalls ist.
2. Zelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die elektrochemische Ladungsmenge des Schwefeldioxids kleiner als 80 %, bevorzugt kleiner als 60 %, besonders bevorzugt kleiner als 40 %, noch weiter bevorzugt kleiner als 20 % der elektrochemisch theoretisch

in der positiven Elektrode speicherbaren Ladungsmenge des aktiven Metalls ist.

3. Zelle nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens im Bereich der negativen Elektrode zusätzlich zu dem Leitsalz des Elektrolyten ein weiteres Salz enthält.
4. Zelle nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das weitere Salz ein Halogenid, insbesondere ein Alkalihalogenid, insbesondere LiF, NaCl oder LiCl, ist.
5. Zelle nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das weitere Salz eine Mischung aus LiCl und mindestens einem anderen Alkalihalogenid, insbesondere LiF ist.
6. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie mindestens im Bereich der negativen Elektrode eine ein Halogen enthaltende Verbindung enthält.
7. Zelle nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das weitere Salz und/oder die ein Halogen enthaltende Verbindung im festen Zustand in einer porösen Struktur, insbesondere als körnige Schüttung oder als Verbund von Partikeln, vorliegt.
8. Zelle nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die poröse Struktur so ausgebildet und angeordnet ist, daß sie zumindest während eines Teils des Lade- und Entladezyklus in Kontakt zu einer an der negativen Elektrode gebildeten aktiven Masse steht.

9. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die negative Elektrode ein metallisches Substrat aufweist, auf dem beim Laden der Zelle das aktive Metall abgeschieden wird.
10. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die negative Elektrode eine Legierung des aktiven Metalls oder ein Wirtsgitter für das aktive Metall enthält und das aktive Metall beim Laden der Zelle in die Legierung bzw. in das Wirtsgitter aufgenommen wird.
11. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode ein elektronenleitendes Material enthält.
12. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode ein Metalloxid enthält.
13. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode eine Interkalationsverbindung enthält.
14. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das aktive Metall Lithium, Natrium, Kalzium oder Zink ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/01801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M10/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 44061 A (DOEGE VOLKER ; KREIDLER BERND (DE); SCHORB KLAUS (DE); DOERFLINGER) 27 July 2000 (2000-07-27) cited in the application page 4, paragraph 3 - page 6, paragraph 1 page 9, paragraph 3 - page 10, paragraph 1 page 13, paragraph 1 - page 14, paragraph 1; table 1 page 15, paragraph 2 - page 16, paragraph 3 claims 11-17	1-14
A	EP 0 615 301 A (ALLIANT TECHSYSTEMS INC) 14 September 1994 (1994-09-14) page 3, line 13 - line 17 page 3, line 31 - line 33 page 4, line 3 - line 7 page 4, line 25 - line 30 -/--	1, 3, 4, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2000

Date of mailing of the international search report

24/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No
PCT/DE 00/01801

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 656 391 A (HAMBITZER GUENTHER ET AL) 12 August 1997 (1997-08-12) cited in the application column 1, line 56 -column 2, line 9 column 4, line 4 - line 9 ----	1,11-14
A	US 5 213 914 A (HEITBAUM JOACHIM ET AL) 25 May 1993 (1993-05-25) cited in the application column 1, line 55 - line 68 column 3, line 58 -column 4, line 26 ----	1,11-14
A	DREHER J ET AL: "RECHARGEABLE LICO02 IN INORGANIC ELECTROLYTE SOLUTION" JOURNAL OF POWER SOURCES,CH,ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 44, no. 1/03, 15 April 1993 (1993-04-15), pages 583-587, XP000412947 ISSN: 0378-7753 the whole document ----	1,11-14
P,A	DE 199 08 532 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 27 April 2000 (2000-04-27) page 4, line 13 - line 39 -----	1,11-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. .onal Application No

PCT/DE 00/01801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0044061 A	27-07-2000	NONE	
EP 0615301 A	14-09-1994	US 5352546 A	04-10-1994
US 5656391 A	12-08-1997	DE 4241276 A	09-06-1994
		AT 152547 T	15-05-1997
		AT 191813 T	15-04-2000
		WO 9414202 A	23-06-1994
		DE 59306348 D	05-06-1997
		DE 59310011 D	18-05-2000
		EP 0673552 A	27-09-1995
		EP 0766326 A	02-04-1997
		ES 2102804 T	01-08-1997
		ES 2145960 T	16-07-2000
		JP 8504052 T	30-04-1996
US 5213914 A	25-05-1993	DE 3826812 A	08-02-1990
		AT 102400 T	15-03-1994
		DE 58907075 D	07-04-1994
		EP 0357952 A	14-03-1990
DE 19908532 A	27-04-2000	AU 6473299 A	08-05-2000
		WO 0024068 A	27-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. des Aktenzeichens

PCT/DE 00/01801

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M10/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 00 44061 A (DOEGE VOLKER ;KREIDLER BERND (DE); SCHORB KLAUS (DE); DOERFLINGER) 27. Juli 2000 (2000-07-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Absatz 3 -Seite 6, Absatz 1 Seite 9, Absatz 3 -Seite 10, Absatz 1 Seite 13, Absatz 1 -Seite 14, Absatz 1; Tabelle 1 Seite 15, Absatz 2 -Seite 16, Absatz 3 Ansprüche 11-17	1-14
A	EP 0 615 301 A (ALLIANT TECHSYSTEMS INC) 14. September 1994 (1994-09-14) Seite 3, Zeile 13 - Zeile 17 Seite 3, Zeile 31 - Zeile 33 Seite 4, Zeile 3 - Zeile 7 Seite 4, Zeile 25 - Zeile 30	1,3,4, 11-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamez, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 656 391 A (HAMBITZER GUENTHER ET AL) 12. August 1997 (1997-08-12) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 9 Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 9 ---	1,11-14
A	US 5 213 914 A (HEITBAUM JOACHIM ET AL) 25. Mai 1993 (1993-05-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 68 Spalte 3, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 26 ---	1,11-14
A	DREHER J ET AL: "RECHARGEABLE LICO02 IN INORGANIC ELECTROLYTE SOLUTION" JOURNAL OF POWER SOURCES, CH, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, Bd. 44, Nr. 1/03, 15. April 1993 (1993-04-15), Seiten 583-587, XP000412947 ISSN: 0378-7753 das ganze Dokument ---	1,11-14
P,A	DE 199 08 532 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 4, Zeile 13 - Zeile 39 -----	1,11-14

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. Aktenzeichen

PCT/DE 00/01801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0044061	A	27-07-2000	KEINE		
EP 0615301	A	14-09-1994	US	5352546 A	04-10-1994
US 5656391	A	12-08-1997	DE	4241276 A	09-06-1994
			AT	152547 T	15-05-1997
			AT	191813 T	15-04-2000
			WO	9414202 A	23-06-1994
			DE	59306348 D	05-06-1997
			DE	59310011 D	18-05-2000
			EP	0673552 A	27-09-1995
			EP	0766326 A	02-04-1997
			ES	2102804 T	01-08-1997
			ES	2145960 T	16-07-2000
			JP	8504052 T	30-04-1996
US 5213914	A	25-05-1993	DE	3826812 A	08-02-1990
			AT	102400 T	15-03-1994
			DE	58907075 D	07-04-1994
			EP	0357952 A	14-03-1990
DE 19908532	A	27-04-2000	AU	6473299 A	08-05-2000
			WO	0024068 A	27-04-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)